

ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В СИММЕТРИЧНОЙ ЯЧЕЙКЕ НА ОСНОВЕ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

Ожиганов М.Э., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

maksim.ozhiganov@urfu.ru

Аннотация. В данной работе проведено исследование поляризационного сопротивления симметричной ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 600-800 °С на воздухе. Анализ спектров импеданса путем построения функции распределения времен релаксации показал, что поляризационное сопротивление $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ может включать до 5 вкладов. Среди них процессы переноса заряда через межфазные границы электролит/электрод и электрод/газовая фаза и также «химический» вклад, который включает диффузию кислорода и поверхностный кислородный обмен в электродном материале. По результатам обработки спектров импеданса определены значения сопротивлений для каждого вклада при различных температурах. Микроструктура $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Ключевые слова: $\text{LaNiO}_{3-\delta}$, электрод, импедансная спектроскопия, поляризационное сопротивление, электронная микроскопия, микроструктура,

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY ANALYSIS OF $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ IN THE $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ BASED SYMMETRIC CELL

Ozhiganov M.E., Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Abstract. In this work, we studied the polarization resistance of the $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ symmetric cell by impedance spectroscopy in the temperature range of 600-800 °C in air. Analysis of the impedance spectra by constructing the Distribution Function of Relaxation Times showed that the polarization resistance of $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ can include up to 5 contributions. Among them, the processes of charge transfer through the electrolyte/electrode and electrode/gas phase interfaces and the "chemical" contribution, which includes oxygen diffusion and surface oxygen exchange in the electrode material. The resistance values for each contribution at different temperatures were obtained from fitting of the impedance spectra. The microstructure of $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ was studied by means of scanning electron microscope.

Key words $\text{LaNiO}_{3-\delta}$, electrode, impedance spectroscopy, polarization resistance, electron microscopy, microstructure

Введение

Никелаты лантана с общей формулой $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$ и ∞) рассматриваются как потенциальные катодные материалы для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Для них характерны умеренные коэффициенты термического расширения, достаточно высокая общая электропроводность и относительно небольшие значения поляризационного сопротивления. Сложному оксиду $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ посвящено большое число статей из-за его магнитных, каталитических и электрических свойств. Данное соединение также может быть использовано в качестве электродного материала, однако процессы, обуславливающие его поляризационное сопротивление, до сих пор не проанализированы. Целью данной работы было синтезировать $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ и осуществить сборку симметричной ячейки на основе электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) для проведения исследования методом импедансной спектроскопии с последующим построением функций распределения времён релаксации (DRT) для анализа полученных спектров импеданса.

Экспериментальные методики

$\text{LaNiO}_{3-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) были синтезированы по цитрат-нитратной технологии с использованием $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), Sm_2O_3 (х.ч.) и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) в качестве исходных реактивов. Соответствующие реагенты в стехиометрических количествах растворяли в азотной кислоте и смешивали с добавлением моногидрата лимонной кислоты (х.ч.). После пиролиза $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ отжигали при 900°C в виде порошка и затем в таблетках по 9 ч. SDC отжигали при 1000°C , затем прессовали в таблетки и спекали 20 часов при 1500°C . Дифрактограмма $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ представлена на рисунке 1. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что образцы были получены однофазными. Для сборки симметричной ячейки таблетку SDC механически стачивали до диаметра 5 мм и толщины 1 мм. Затем на каждую из сторон таблетки наносили спиртовые суспензии образца площадью 0.1 см^2 и припекали при 950°C в течение 4 ч. После этого на поверхность электродов наносили суспензию мелкодисперсной платины и припекали при 950°C в течение 1 ч. Съёмку годографов импеданса симметричной ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ /SDC проводили псевдо четырёх-контактным методом в потенциостатическом режиме в интервале частот от 300 кГц до 1 мГц с амплитудой сигнала 20 мВ в диапазоне температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ на воздухе. Для получения функции DRT использовали метод регуляризации Тихонова с параметром регуляризации

равным 0.001. Микроструктуру электродов ячейки исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа.

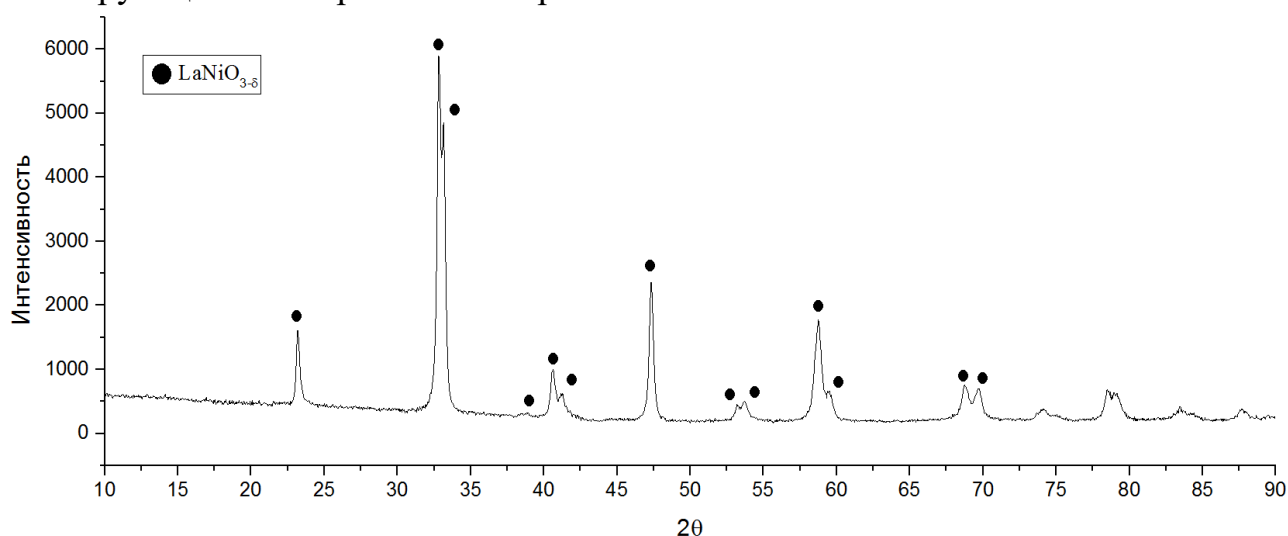


Рисунок 1 – Дифрактограмма $\text{LaNiO}_{3-\delta}$

Результаты и обсуждение

Анализ микроструктуры электродов изготовленной симметричной ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{SDC}$ методом сканирующей электронной микроскопии позволил определить распределение зерен по размеру (рисунок 2). Из рисунка 2 видно, что размер большинства зерен находится в интервале 0.35-0.55 мкм.

Функции DRT при различных температурах, рассчитанные из полученных спектров импеданса приведены на рисунке 3. Как видно из графика, в исследованном диапазоне температур поляризационное сопротивление ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{SDC}$ состоит из пяти вкладов.

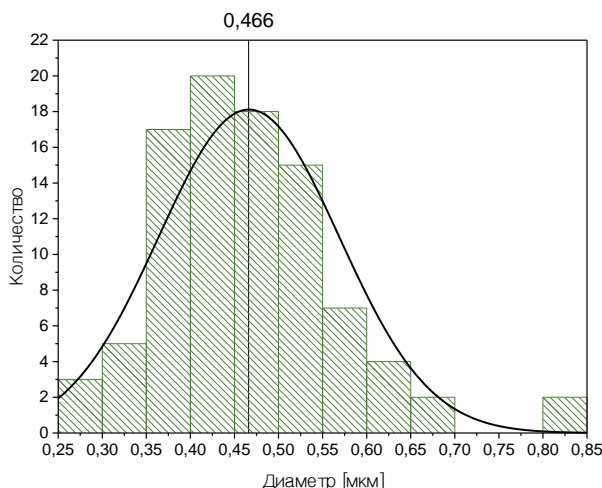


Рисунок 2 – Распределение зёрен $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ по размерам в исследованной симметричной ячейке

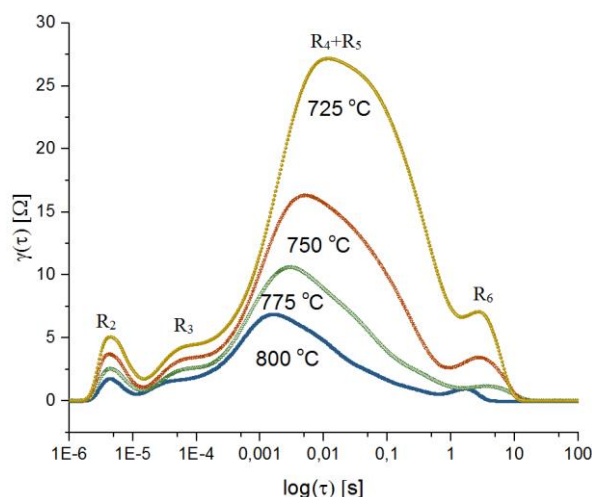


Рисунок 3 – DRT-функции для симметричной ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{SDC}$ при различных температурах

Обработка годографов импеданса симметричной ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{SDC}$ была осуществлена с помощью эквивалентной схемы, состоящей из последовательно соединенных сопротивления электролита (R_l) и пяти R - CPE элементов [1]. Элемент R - CPE представляет собой параллельное соединение резистора и элемента постоянной фазы. Пример обработанного спектра импеданса с помощью данной схемы приведён на рисунке 4.

Для проверки результатов фитинга необходимо сравнить DRT функции полученные методом регуляризации (рисунок 3) с функциями DRT, рассчитанными непосредственно из данных фитинга, как описано в работе [2]. Как видно из рисунка 5, эти функции хорошо согласуются, что свидетельствует о надежности полученных результатов.

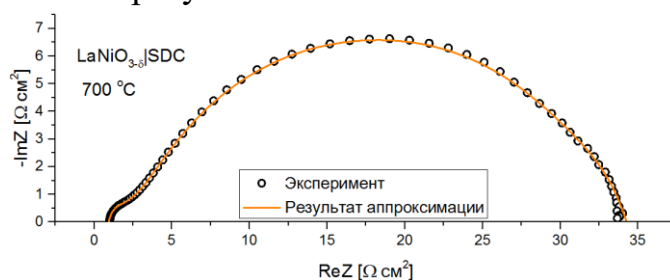


Рисунок 4 – Пример обработки годографа импеданса ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{SDC}$

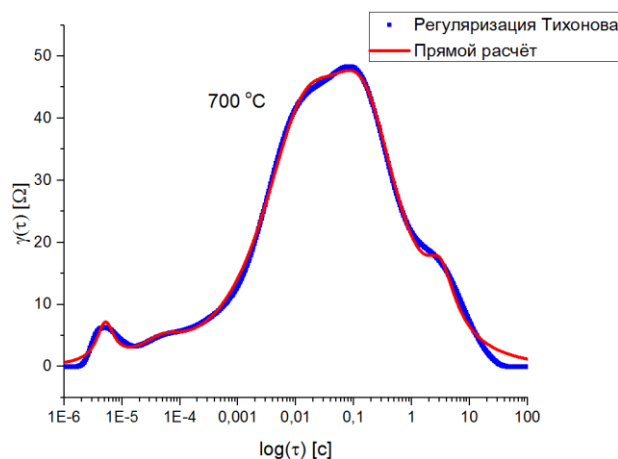


Рисунок 5 – Сопоставление функций распределения времён релаксации, полученных прямым расчётом и с помощью регуляризации Тихонова

Для того, чтобы соотнести наблюдаемые вклады с определенными электрохимическими процессами необходимо определить емкости и энергии активации. Величины емкостей могут быть рассчитаны по формуле:

$$C = R \frac{1-n}{n} Q^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

где Q – псевдоемкость, а n – экспоненциальный показатель фазового отклонения для соответствующего элемента постоянной фазы.

Полученные по результатам фитинга значения сопротивлений отдельных вкладов импеданса и емкостей симметричной ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{SDC}$ изображены на рисунке 6. Энергии активации различных процессов, рассчитанные из наклона зависимостей $\log R = f(1/T)$.

Рассчитанные значения емкостей указывают на то, что наблюдаемые вклады можно отнести к следующим процессам [1]: перенос заряда через границу электрод/электролит (R_2), перенос заряда через границу электрод-коллектор тока (R_3), перенос заряда – ионная диффузия в электроде (R_4), обменные процессы на границе электрода с газовой фазой (R_5) и диффузия газообразного кислорода в газовой фазе (R_6). Поляризационное сопротивление симметричной ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{SDC}$ в интервале температур 600-800 °C определяется, главным образом, «химическим» вкладом (сопротивлениями R_4 и R_5) и составляет 4.65 $\Omega \text{ см}^2$ при 800 °C. Принимая во внимание достаточно маленький размер зерен электрода $\text{LaNiO}_{3-\delta}$, можно предположить, что дальнейшая оптимизация условий припекания электрода к материалу электролита позволит уменьшить общее поляризационное сопротивление исследованной симметричной ячейки.

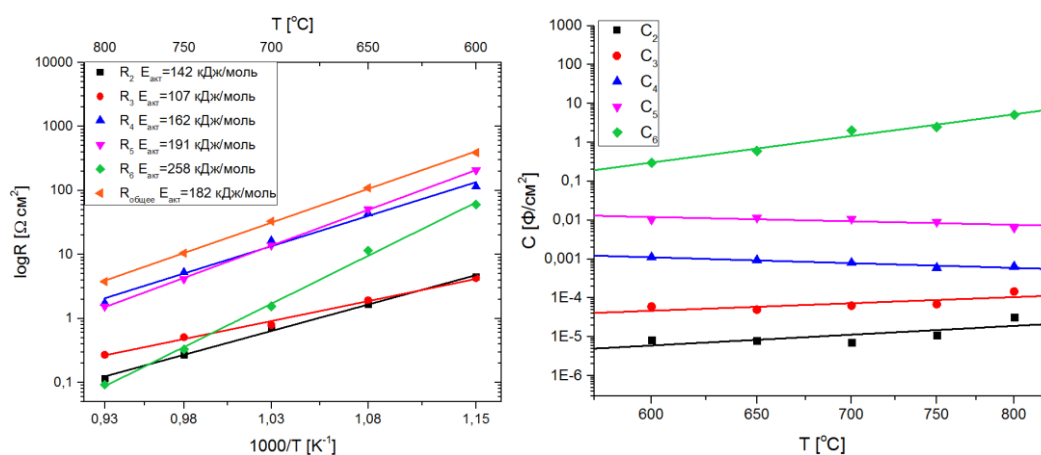


Рисунок 6 – Результаты обработки спектров импеданса симметричной ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{SDC}$

Выводы

В ходе работы показано, что импеданс симметричной ячейки $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{SDC}$ состоит из 5 вкладов, которые можно соотнести со следующими процессами: перенос заряда через границу электрод/электролит, перенос заряда через границу электрод/коллектор тока, перенос заряда – ионная диффузия в материале электрода, обмен электрода с газовой фазой и диффузия кислорода в газовой фазе. Рассчитаны энергии активации данных процессов. Показано, что поляризационное сопротивление $\text{LaNiO}_{3-\delta}/\text{SDC}$ определяется низкочастотными процессами (R_4 , R_5) в исследованном диапазоне температур и составляет $4.65 \Omega \text{ cm}^2$ при $800 ^{\circ}\text{C}$.

Библиографический список

1. Adler S.B., Lane J.A., Steele B.C. Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1996. Т. 143. № 13. С. 3554–3564.
2. Boukamp B. A., Rolle A. Analysis and Application of Distribution of Relaxation Times in Solid State Ionics // Solid State Ionics. 2017. Т. 302. С. 12–19.